

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-231760

(43)Date of publication of application : 19.08.1994

(51)Int.Cl.

H01M 4/24

H01M 4/26

(21)Application number : 05-020050

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 08.02.1993

(72)Inventor : TSUJI YOICHIRO
YAMAMURA KOJI
SERI HAJIME
MAEKAWA NAOKO
IWAKI TSUTOMU**(54) HYDROGEN STORAGE ALLOY ELECTRODE AND ITS MANUFACTURE****(57)Abstract:**

PURPOSE: To improve an efficiency of use for an alloy so as to provide a high capacity and high activity hydrogen storage alloy electrode by coating the surface of an electrode, which is formed of hydrogen storage alloy powder storing/releasing hydrogen electrochemically, with a nickel-zinc alloy plated layer.

CONSTITUTION: Hydrogen storage alloy powder represented by $\text{ZrMn}_{0.7}\text{V}_{0.3}\text{Ni}_{1.2}$, which is one of the alloys whose main alloy phases are C15 type Laves phases, is formed into an electrode and is plated by an alloy of nickel and zinc. Alternatively, the electrode is dipped in an alkaline solution after plating. This electrode is used as a negative electrode while nickel oxide electrode is used as a positive electrode so as to constitute a battery, so that a high capacity and high activity battery is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

26.12.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

JP-A-6-231760

published on August 19, 1994

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-231760

(43)公開日 平成6年(1994)8月19日

(51)Int.Cl.⁵H 0 1 M 4/24
4/26

識別記号

庁内整理番号

J 8520-4K
J 8520-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全5頁)

(21)出願番号

特願平5-20050

(22)出願日

平成5年(1993)2月8日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 辻 庸一郎

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 山村 康治

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 世利 肇

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

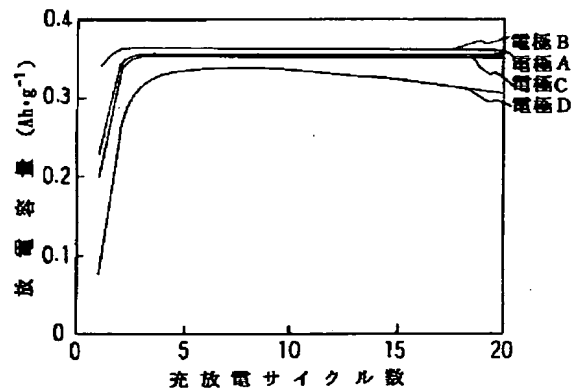
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水素吸蔵合金電極及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 水素を電気化学的に吸蔵、放出する水素吸蔵合金粉末から成形された電極であって、前記電極表面をニッケルと亜鉛の合金メッキ層で被覆することにより、合金の利用効率を向上し、高容量、高活性な水素吸蔵合金電極とする。

【構成】 一例として、主たる合金相がC15型Laves相である合金の一つである $ZrMn_{0.7}V_{0.3}Ni_{1.2}$ で表される水素吸蔵合金粉末を電極に成形し、ニッケルと亜鉛の合金をメッキする。あるいはメッキ後にアルカリ溶液に浸漬する。この電極を負極(電極A、B)とし、正極に酸化ニッケル極を用いて電池を構成し、高容量で高活性な電池を得る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素を電気化学的に吸蔵、放出する水素吸蔵合金粉末から成形された電極であって、前記電極表面がニッケルと亜鉛の合金メッキ層で被覆されていることを特徴とする水素吸蔵合金電極。

【請求項2】 水素を電気化学的に吸蔵、放出する水素吸蔵合金粉末から成形された電極の製造方法であって、前記電極表面をニッケルと亜鉛の合金メッキ層で被覆し、次いでアルカリ溶液に浸漬処理することを特徴とする水素吸蔵合金電極の製造方法。

【請求項3】 水素吸蔵合金の主成分が、一般式が $AB\alpha$ ($\alpha=1.5\sim2.5$) で表され、合金相が実質的に金属間化合物の *Laves* 相に属し、その結晶構造が6方対称のC14型または立方対称のC15型である請求項1に記載の水素吸蔵合金電極または請求項2に記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。

【請求項4】 メッキ合金中のニッケルに対する亜鉛の割合が20重量%以上60重量%以下である請求項1に記載の水素吸蔵合金電極または請求項2に記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。

【請求項5】 メッキ量が、電極の水素吸蔵合金の部分に対して3重量%以上20重量%以下である請求項1に記載の水素吸蔵合金電極または請求項2に記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は水素吸蔵合金を使用した電極に関する。さらに詳しくは、ニッケル-水素蓄電池などのアルカリ蓄電池に利用できる電極に関する。

【0002】

【従来の技術】 各種の電源として広く使われている蓄電池としては鉛蓄電池とアルカリ蓄電池がある。このうちアルカリ蓄電池は高信頼性が期待でき、小形軽量化も可能などの理由で小型電池は各種ポータブル機器用に、大型は産業用として使われてきた。

【0003】 このアルカリ蓄電池において、正極は一部空気極や酸化銀極なども取り上げられているが、ほとんどの場合ニッケル極である。ポケット式から焼結式に代わって特性が向上し、さらに密閉化が可能になるとともに用途も広がった。

【0004】 一方負極としてはカドミウムの他に亜鉛、鉄、水素などが対象となっている。最近、一層の高エネルギー密度を達成するために、水素吸蔵合金電極を使ったニッケル-水素蓄電池が注目され、製法などに多くの提案がされている。

【0005】 水素吸蔵合金電極の製法としては合金粉末を焼結する方式と、発泡状、繊維状、パンチングメタルなどの多孔性支持体に充填や塗着する方式のペースト式とがある。このうち製法が簡単なのがペースト式である。水素吸蔵合金はカドミウム極や亜鉛極などと同様に

電子伝導性の点で比較的優れているので、非焼結式極の可能性は大きい。すなわち結着剤とともにペースト状としこれを3次元あるいは2次元構造の多孔性導電板に充填あるいは塗着している。

【0006】 その中で、水素吸蔵合金電極の特性を改善するために、たとえば水素吸蔵合金粉末の粒子表面を銅などで被覆してマイクロカプセルとし、耐酸化性、利用率、成形性を改善できることが知られている。また特性向上のために、合金製作後真空中で熱処理したり、アルカリ溶液に浸漬するなどの工程が提案されている(特開平4-79474号公報)。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 この水素吸蔵合金を用いた電池の課題としては、充放電サイクルの初期での充放電特性の改善、及び一層の利用率や高率放電特性の改良ということが挙げられる。とくに *Laves* 相の水素吸蔵合金電極では、電極の活性化が困難であり、この改善が望まれている。

【0008】 また、水素吸蔵合金は電解液中で酸化され、充放電の繰り返しや保存などによって容量が低下していく。したがって電池のサイクル寿命をのばすためには水素吸蔵合金の劣化を防止することが必要である。

【0009】 本発明はこのような課題を解決するもので、合金の利用率を向上して高容量を図るとともに、活性化を早め、合金の劣化を防止して長寿命な水素吸蔵合金電極を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するため本発明の水素吸蔵合金電極は、水素を電気化学的に吸蔵、放出する水素吸蔵合金粉末から成形された電極であって、前記電極表面がニッケルと亜鉛の合金メッキ層で被覆されていることを特徴とする。

【0011】 次に本発明の水素吸蔵合金電極の製造方法は、水素を電気化学的に吸蔵、放出する水素吸蔵合金粉末から成形された電極の製造方法であって、前記電極表面をニッケルと亜鉛の合金メッキ層で被覆し、次いでアルカリ溶液に浸漬処理することを特徴とする。

【0012】 前記構成においては、水素吸蔵合金の主成分が、一般式が $AB\alpha$ ($\alpha=1.5\sim2.5$) で表され、合金相が実質的に金属間化合物の *Laves* 相に属し、その結晶構造が6方対称のC14型または立方対称のC15型であることが好ましい。

【0013】 また前記構成においては、メッキ合金中のニッケルに対する亜鉛の割合が20重量%以上60重量%以下であることが好ましい。また前記構成においては、メッキ量が、電極の水素吸蔵合金の部分に対して3重量%以上20重量%以下であることが好ましい。

【0014】

【作用】 前記本発明の構成によれば、電極表面がニッケルと亜鉛の合金メッキ層で被覆されていることにより、

合金の利用率を向上し、高容量、高活性な水素吸蔵合金電極とすることができる。すなわち、電極の高容量化、急速充放電特性、寿命の改善が図れる。

【0015】次に本発明の製造方法によれば、電極表面をニッケルと亜鉛の合金メッキ層で被覆し、次いでアルカリ溶液に浸漬処理することにより、合金の利用率を向上し、高容量、高活性な水素吸蔵合金電極を効率良く合理的に製造することができる。

【0016】また、水素吸蔵合金の主成分が、一般式が $AB\alpha$ ($\alpha=1.5\sim2.5$) で表され、合金相が実質的に金属間化合物の Laves 相に属し、その結晶構造が 6 方対称の C14 型または立方対称の C15 型であると、さらに高容量、高活性な水素吸蔵合金電極とすることができる。

【0017】また、メッキ合金中のニッケルに対する亜鉛の割合が 20 重量%以上 60 重量%以下であると、合金の保護効果を発揮でき、電極の高容量化、急速充放電特性、寿命の改善のために好ましい。

【0018】また、メッキ量が電極の水素吸蔵合金の部分に対して 3 重量%以上 20 重量%以下であると、同様に合金の保護効果を発揮でき、本発明の目的達成のために好ましい。

【0019】

【実施例】以下に一実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明する。実験に使用した水素吸蔵合金の組成は、 $ZrMn_{0.7}V_{0.3}Ni_{1.2}$ である。この合金の主たる結晶構造は C15 型の Laves 相である。

【0020】まず、電極作成について説明する。上記の水素吸蔵合金をジェットミルで粉碎して得た平均粒径 $2.5\mu m$ の粉末に、ポリエチレン粉末を 1 重量%加え、エタノールでペーストにする。ついでこのペーストを多孔度 95%厚さ 0.6 mm の発泡状ニッケル板に充填し、加圧成形して、さらに $120^\circ C$ でポリエチレンを溶融させることによって電極を得た。これに硫酸ニッケル、塩化亜鉛等からなるメッキ浴を用いてメッキを行った。メッキ相中の亜鉛の含有量は 10 重量%と、40 重量%のものを作製した。これが本発明の一実施例であり、それぞれ電極 A、B とする。なお、メッキ量は水素吸蔵合金量に対して 5 重量%とした。さらに、これらの電極をメッキ後、比重 1.30 の水酸化カリウム溶液中に室温で 12 時間浸漬したものを、電極 A'、B' とする。この電極の特性を比較するために、従来の方法による電極も合わせて作製した。すなわち、同様に、 $ZrMn_{0.7}V_{0.3}Ni_{1.2}$ の組成の水素吸蔵合金を粉碎し、得た合金粉末を、先と同様の方法で電極にした。これを従来法として電極 C とする。また、ニッケルのみをメッキした電極も作製した。これを電極 D とする。

【0021】これらの電極を負極とし、対極に過剰の電気容量を有する水酸化ニッケル極を配し、電解液に比重 1.30 の水酸化カリウム水溶液を用い、電解液が豊富

な条件下で水素吸蔵合金負極で容量規制を行なった開放系で充放電を行った。充電は水素吸蔵合金 1 g あたり $100mA \times 5.5$ 時間、放電は合金 1 g あたり $50mA$ で端子電圧が 0.8 V までとした。

【0022】このときの充放電サイクルによる放電容量の変化を図 1 に示す。電極 C は飽和容量に達するまでに 5 サイクルの充放電を要し、飽和容量も $0.340Ah/g$ にとどまった。また、20 サイクル充放電を繰り返すと、約 $30mAh/g$ の容量低下がみられた。ニッケルのみをメッキした電極 D は飽和容量は $0.353Ah/g$ と増加し、3 サイクルで活性化された。ところがニッケル-亜鉛合金をメッキした電極 B は 2 サイクル目で $0.365Ah/g$ の飽和放電容量を示し、20 サイクル目での容量劣化はほとんどなかった。亜鉛を 10 重量%含むメッキを行った電極 A はニッケルのみのメッキを行った電極 D とあまり変わらない特性を示した。

【0023】また、メッキ後そのまま充放電した電極 A と、アルカリ溶液に浸漬後充放電した電極 A' の放電容量を比較したところ。アルカリ浸漬を行った電極 A' の方が 1 サイクル目の容量は優れるが、2 サイクル目以降はどちらの電極もほぼ同じ特性を示した。どちらの電極においてもメッキ層中の亜鉛がアルカリに溶出して電極表面にラネー状のニッケルが生成するために、活性が向上すると考えられる。アルカリ蓄電池においては電解液がアルカリであるので電池を構成した時点で亜鉛が溶出するが、電池を構成する前に亜鉛を溶出させておいても良い。本実施例において電極 A' の 1 サイクル目の放電容量が大きかったのは、あらかじめ亜鉛を溶出させておいた電極 A' の方が 1 サイクル目の充電初期から触媒効果が高いのに対し、電極 A では充放電中に亜鉛が溶出していくために活性化が若干遅れるからであると考えられる。

【0024】次にこの電極を使用して密閉電池を構成した結果について説明する。先の電極 A、B、C、D をそれぞれ幅 3.9 cm、長さ 9.5 cm、厚さ 0.35 mm に切断した。そして、正極、セパレータと組み合わせる円筒状に 3 層に渦巻き状にして AA サイズの電槽に収納した。このときの正極は、公知の発泡式ニッケル極を選び、幅 3.9 cm、長さ 7.8 cm として用い、さらにリード板を取り付けた。またセパレータは、親水性を付与したポリプロピレン不織布を用いた。電解液としては、比重 1.30 の水酸化カリウム水溶液に水酸化リチウムを $30g/l$ リットル溶解して用いた。これを封口して密閉形電池とした。この電池は、正極容量規制で公称容量は 1.3 Ah である。この密閉形電池で水素吸蔵合金電極の電極 A で構成した電池を電池 A、同様に電極 B、C、D で構成した電池をそれぞれ電池 B、C、D とする。

【0025】これらの電池を充放電サイクル試験によって評価した結果を説明する。まず初期の放電電圧と容量

を比較した。10時間率で容量の150%定電流充電、同様に5時間率で1.0Vまでの定電流放電を温度; 20℃で行なったところ、電池A、B、Dは平均電圧はそれぞれ1.24、1.27、1.23Vであり、放電容量は1サイクル目からほぼ1.3Ahであった。ところが電池Cでは平均放電電圧は1.19Vであり、放電容量は1サイクルで1.3Ahに達せず、2サイクル目から正極規制になった。

【0026】次に、高率放電特性、低温での放電特性に*

*について調べた。電池をさらに充放電を繰り返し、十分に活性化を行った後、20℃、0℃において5時間率(0.2C)、1時間率(1C)で放電した場合の、20℃、5時間率放電に対する放電容量比率、中間電圧を表1に示す。なお充電はすべて20℃において5時間率で容量の150%まで定電流で行った。

【0027】

【表1】

温度	20℃			0℃	
放電電流	0.2C	1C		1C	
	中間電圧	中間電圧	容量比	中間電圧	容量比
電極A	1.27	1.20	98%	1.11	84%
電極B	1.28	1.21	98%	1.13	89%
電極C	1.25	1.16	94%	1.04	71%
電極D	1.27	1.19	97%	1.10	82%

【0028】表1から明らかな通り、ニッケル-亜鉛合金メッキを施した電極Bは、低温での高率放電においても電圧、容量ともに優れた特性を示した。したがって本発明による水素吸蔵合金電極は活性化が容易で、サイクル特性、低温高率放電特性に優れた電池を提供できる。

【0029】このような効果は他の組成のAB₂型Laves相合金はもちろんのこと、MmNi₃、Mn₃、Al₃、Co₃、などのCaCu₂構造を有するAB₂型水素吸蔵合金に対しても同様に得られた。

【0030】メッキ中の亜鉛量は少なすぎると実施例で示したように、単なるニッケルメッキと変わりがなく、多すぎるとメッキ層の空孔率が多すぎて合金の保護効果が減少する。したがって亜鉛量としては20~60重量%程度が適当であった。

【0031】

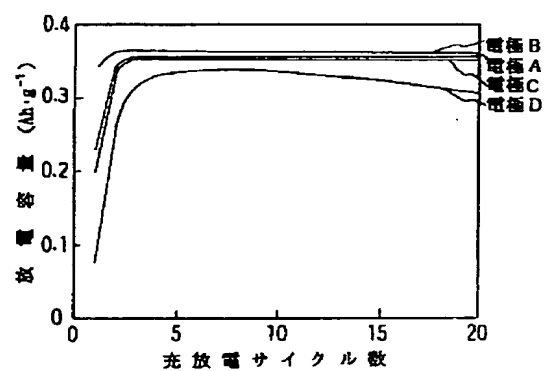
【発明の効果】以上説明した通り本発明は、水素吸蔵合金材料を電極に成形後、その電極表面にニッケルと亜鉛の合金をメッキし、あるいはさらにアルカリ溶液に浸漬するので、合金の初期活性、利用率を向上させ、さらに寿命特性、高率放電特性が改善されるという利点を有する。

【0032】次に本発明の製造方法によれば、電極表面をニッケルと亜鉛の合金メッキ層で被覆し、次いでアルカリ溶液に浸漬処理することにより、合金の利用率を向上し、高容量、高活性な水素吸蔵合金電極を効率良く合理的に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例および従来例の開放系での放電特性を比較した図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 前川 奈緒子
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 岩城 勉
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.